

# (14) 凝集沈殿による下水中のリン回収とリン含有凝集沈殿汚泥の植物根分泌酵素・有機酸による可溶化

Recovery of phosphorus from municipal wastewater by coagulation and the dissolution of the coagulated phosphorus by enzyme and organic acid secreted from plant roots

ジテップ プラシトヨシン\*、○渡辺 義公\*、亀田 修平\*\*、但野 利秋\*\*\*  
Jitthep Prasityousil, Yoshimasa Watanabe, Syuhei Kameda and Toshiaki Tanano

**ABSTRACT:** The most important nutrient elements required for food production by crops are nitrogen, phosphorus and potassium. Among these elements, however, amount of rock phosphorus remained in the world is limited. Therefore, it is important to develop the technology and construct the social system for recycling use of phosphorus. Municipal wastewater contains phosphorus of 5-10 mg/l as the suspended and soluble forms. This paper deals with the separation of phosphorus from municipal wastewater by the coagulation/flocculation/sedimentation process using a jet mixed separator(JMS) which is a simple but effective solid-liquid separator. A new coagulant, Poly Silicato Iron(PSI), was used together with polyaluminum chloride and  $\text{FeCl}_3$ . The PSI has a molar ratio of Fe to Si with 1:1 to 1:5 and a molecular weight of 200,000 to 500,000 Da. The JMS removed about 80% phosphorus with the addition of 5 mg Al or Fe/l. Classification of phosphorus forms in the coagulated sludge was carried out, and the effectiveness of the acid phosphatase and citric acid secreted from the plant roots for releasing orthophosphate from the organic and inorganic phosphorus compounds contained in the sludge was examined. It was shown that the inorganic phosphorus coagulated by  $\text{FeCl}_3$ , and organic phosphorus in the sludge released orthophosphates by the acid phosphatase.

**Key words;** Phosphorus, Recycling, Municipal wastewater, coagulation, JMS, PSI, Acid phosphatase, Citric acid

## 1 はじめに

今後の下・廃水処理は、処理水の再利用と水処理汚泥の有効利用を考慮して高度化する必要がある。渡辺ら<sup>1,2)</sup>は下水中の有機物の粒径分布を考慮した、噴流攪拌固液分離槽(JMS)による凝集沈殿処理と回転生物膜接触槽(RBC)を組み合わせたハイブリッド下水処理システムを開発し、その処理性について報告した。本ハイブリッドシステムは既に農業集落排水処理施設として実用化され所期の性能を発揮している。今後も比較的小規模の下水処理、生活排水処理に適用される可能性が高い。ここで発生する汚泥は、乾燥重量基準で80%程度はJMSで発生する凝集沈殿汚泥である。生活排水が主体の小規模施設で発生する凝集沈殿汚泥には有害な鉛、亜鉛といった重金属類の含有量が少なく、脱水後直接農地還元できる場合が多いと考えられる。

下水中のリンのほとんどを取り込んだ凝集沈殿汚泥は、有機汚泥としてのみならずリン資源としても活用できる。リン酸質肥料の原料であるリン鉱石は現在のコストで調達できる埋蔵量がわずか50年程度しか残っていない。農業分野では都市で生活廃棄物として大量に発生するリンを、食料生産のためにリサイクル利用するため研究が始まっている。植物はリン不足を感知した場合に根から分泌する有機酸と酵素(酸性フォスファターゼ)を分泌する。前者はそのままの形態では吸収効率が低い有機態リン酸化合物を加水分解してリン酸を放出して根によるリン酸の吸収を促進する。但野ら<sup>3,4)</sup>は多種類の植物を供試して、これらがリン不足状態におちいた場合に根が発見する酸性フォスファターゼ分泌能を比較し、マメ科のルーピンが特に高い分泌能を保持することを明らかにし、この酵素の機能と特性について多くの知見を得ている。また、有機酸の分泌とその機能についても研究を進めている。既に、分泌性酸性フォスファターゼ・タンパクの部分アミノ酸配列を基に分泌性酸性フォスファターゼの遺伝子を解明した。その遺伝子を酸性フォスファターゼ分泌能の低い作物に導入することにより、生活廃棄物が含有するリンを作物生産のために効果的にリサイクルする基盤を構築した。

本研究では液状生活廃棄物としての都市下水中のリンをリサイクルするために以下の点についての研究成果を報告する。(1) 下水からのリン回収技術として、優れた凝集能力を有する新しい・シリカ系凝集剤と噴流攪拌

\*北海道大学大学院工学研究科(Department of Urban Environmental Engineering, Hokkaido University)、

\*\* (株) 水道機工(Suido Kiko Co.Ltd.)、\*\*\*北海道大学農学研究科(Faculty of Agriculture, Hokkaido University)

固液分離槽を用いた凝集沈殿処理効率、(2) 酸性フォスファターゼと有機酸による凝集沈殿汚泥からのリン酸可溶化効率。

2 凝集沈殿処理によるリンの回収

本研究では凝集剤として、用・廃水の凝集沈殿処理に我が国で多用されているポリ塩化アルミニウム(PAC)、欧州で多用されている塩化第二鉄と硫酸第二鉄及びそれらに代わりうる新しい鉄・シリカ重合凝集剤(Poly Silicato Iron,PSI)を用いて、その下水中のリンの凝集力と凝集汚泥からのリン可溶化効率を比較した。

PSIは塩化第二鉄と重合ケイ酸から構成される無機高分子凝集剤で、表一は長谷川ら<sup>5)</sup>が明らかにしたPSIの特性である。本研究では下水の凝集沈殿処理におけるPSIの最適分子量、凝集pHをジャーテストにより調べた。原水として札幌市創成川下水処理場の沈砂池流出水を用いた。図一1は濁度除去に及ぼす凝集pHの影響である。凝集pHを酸性側にするほど凝集効率は高いが、実用上はできるだけ中性付近で凝集すべきなどで、以下の実験では凝集pHを6.3付近とした。図一2、3は濁度とリンの凝集沈殿効率に及ぼすPSI分子量の影響である。PSIは分子量が大きくなり過ぎると保存中に凝固しやすくなる。そこで、凝集力、製造コスト、保存性を総合して、下水の凝集沈殿処理においてもPSIの最適分子量は20万-50万Daと考えた。よって、鉄に対するシリカのモル比が3と1のPSI-3,PSI-1を用いて噴流攪拌固液分離槽(JMS)による下水の凝集実験を行った。

実験に用いたJMSは長さ200cm、幅30cm、有効水深85cmの矩形水路に直径2cmの孔を開孔率9%で開けて噴流速度を12cm/sとして、多孔板を20cm間隔で10枚並べた構造である。JMSへの原水は創成川下水処理場の沈砂池流出水である。JMSの水理学的滞留時間は90分とした。図一4はこの実験で得られた濁度、TOC、全リンのJMSの流下方向への除去効率の平均値の変化である。この実験で得られた除去効率は、先にPACを用いて同様の実験で得た値とほぼ同等であり、PSIがPACと同等の凝集力を有することを示す結果である。JMSの沈殿効率を上げるために、JMSの後半部に傾斜管を挿入した装置(図一5)を水理学的滞留時間90分、PAC添加濃度5mgAl/l、噴流速度19.2cm/sとして行った実験結果は図一6である。傾斜管部で沈殿が促進され処理水の濁度と全リン濃度は極めて低い値となった。

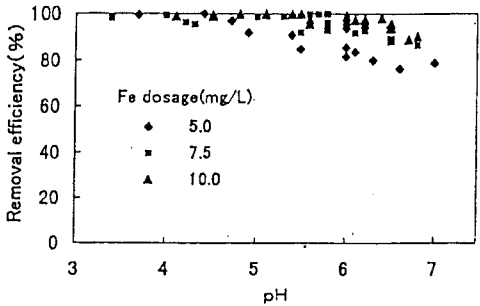
3 凝集沈殿汚泥からの植物分泌酵素・有機酸によるリンの可溶化

(a) 凝集沈殿によるリン除去効率と汚泥中の各種形態リンの分画

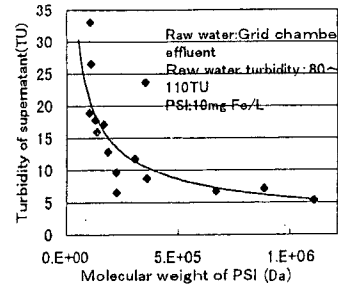
本研究では凝集沈殿汚泥の脱水ケーキまたはコンポストに含まれる有機態リンと難溶性無機リンを、図一7に示した概念に基づいて植物に吸収させる可能性を明らかにする。まず、沈砂池流出水をJMSを用いてPACによって凝集沈殿した汚泥中の各種形態のリンを図一8に示したSTS法によって分画した。同時にPAC無添加で沈殿分類した汚泥中の各種形態のリンも分画した。図一9はその実験結果である。凝集沈殿汚泥中のリンは凝集された非沈降性のリン酸イオンを含むため酸可溶性のリンの割合が高い。下水には2mg/l程度の鉄が含まれており、下水管を流下中にリン酸イオンの凝集もある程度は進行したために、PAC無添加の沈殿汚泥の酸可溶性リンの割合も比較

表一 シリカ・鉄重合凝集剤 (Poly Silicato Iron,PSI)の特性

|                                   |                                                                     |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| Composition                       | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 3 %<br>SiO <sub>2</sub> : 2 ~ 11 % |
| Molar ratio of Si-to-Fe           | 1 ~ 5-to-1                                                          |
| Molecular weight                  | 200 000 ~ 500 000 (Dalton)                                          |
| Optimum pH range for coagulation: |                                                                     |
| Suspended particles               | 5.0 ~ 8.5                                                           |
| Soluble organics                  | 4.5 ~ 7.0                                                           |



図一 濁度除去に及ぼす凝集pHの影響



図二 分子量によるPSI性能の変化(濁度)

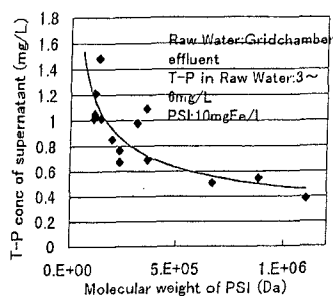


図-3 分子量によるPSI性能の変化 (リン)

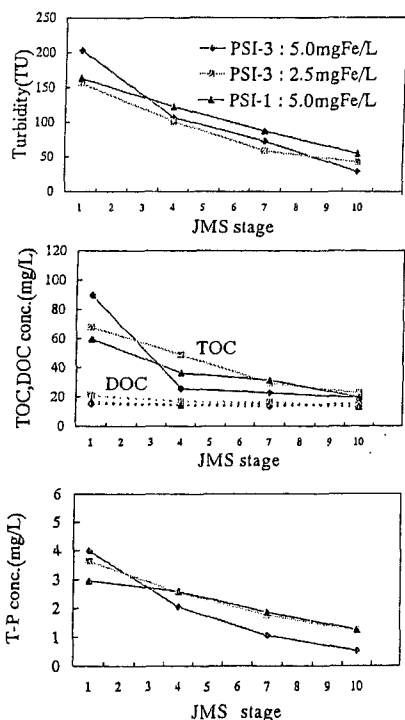


図-4 JMSにおける濁度、TOC、全リンの除去効率

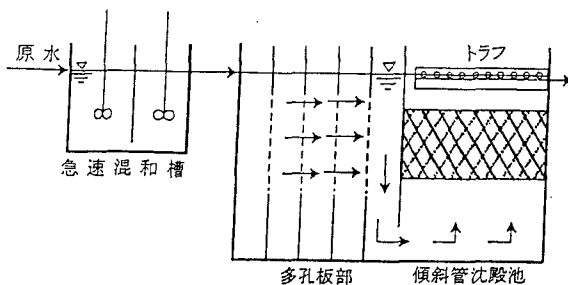


図-5 傾斜管付JMS

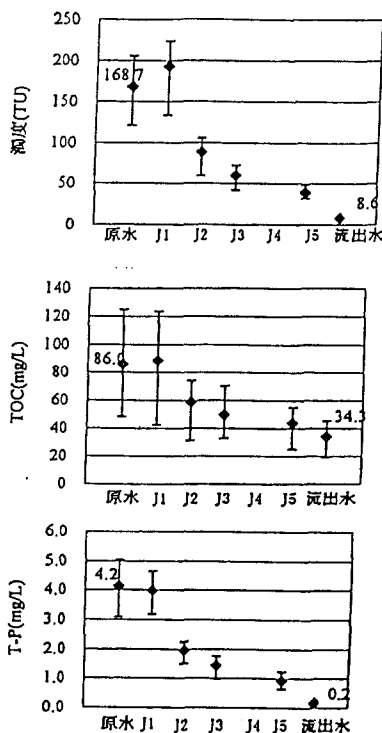


図-6 傾斜管付JMSの凝集沈殿効率 (凝集剤PAC:5mgAl/l)

的高い。図-10はPACを5mgAl/l 添加した場合にJMSに沈殿した污泥中の各種形態のリンをSTS法<sup>6)</sup>によって分画した結果である。一般的には下水中のリンの濃度と形態は下水道の流域特性や規模によって異なり、下水道の規模が小さくなるほど有機態リンの割合が高くなる。創成川処理場は処理能力20万m<sup>3</sup>/日と規模が大きいため、下水が下水管内を流下中に有機態から無機態特にリン酸態にかなり変換されたと考えられる。

図-11は鉄系凝集剤であるPSI-3と塩化第二鉄をFeとして0.09mmol/l(5mg/l)、PACをAlとして0.09mmol/l(2.4mg/l)添加してpHを6.5前後でジャーテスターで凝集沈殿した場合の濁度、TOC、全リンの除去率である。原水には鉄が2mg/l程度含まれたので、SiO<sub>2</sub>のみをSi換算で2.5mg/l添加した場合でもある程度の凝集沈殿効果があった。図-11の結果から、PSI-3の凝集力が最も高く、特にリン除去において優れていた。PSI-3を0.18mmol/l添加するとジャーテスターによる全リン除去率は約80%となった。図-12は凝集剤として塩化第二鉄

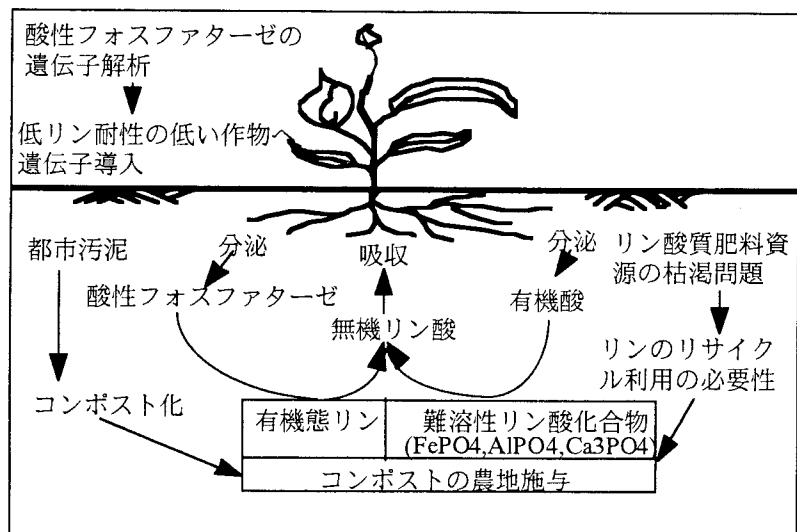


図-7 リンのリサイクルのための機能性酵素の利用

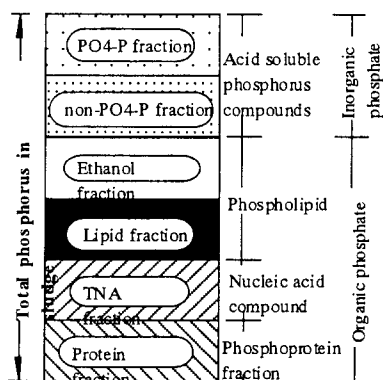


図-8 STS法によるリン形態の分画

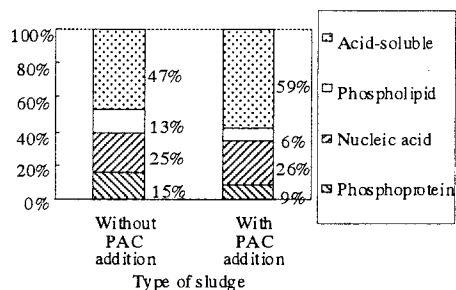


図-9 汚泥中のリン形態

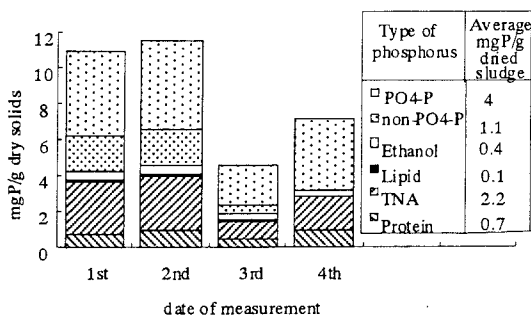


図-10 STS法による凝集沈殿汚泥中のリン形態分画

と硫酸第二鉄、PACを用いてジャーテストにより発生させた凝集沈殿中の各種形態のリンの存在量である。

#### (b) フォスファターゼによる汚泥中の有機態リンの可溶化

各種凝集剤により生成させた汚泥を乾燥させて等量(1g)をそれぞれを2本ずつ試験管に取り、蒸留水に酢酸緩衝液を加えて液のpHを酸性フォスファターゼの最適pH4.3に調整した。同じ汚泥を入れた2本の試験管の一本に7.5ml(0.03unit pure enzyme)の酸性フォスファターゼ溶液を加えた。もう一本は酵素無添加のコントロールとした。2本の試験管を水温を29℃に保って振揺機で24時間反応させた。酸性フォスファターゼはルービンが分泌

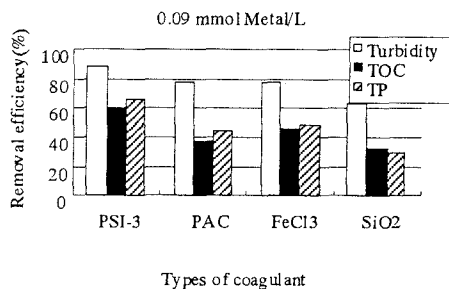


図-11 各種凝集剤による濁度、TOC、TP除去

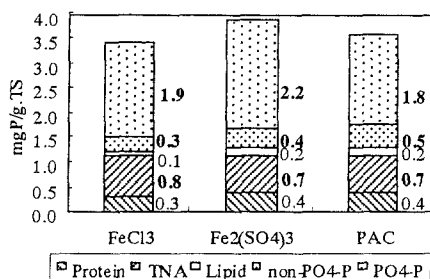
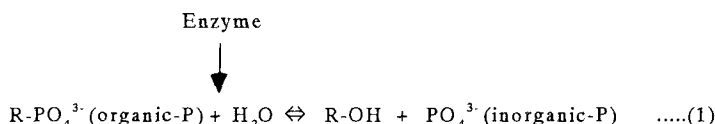
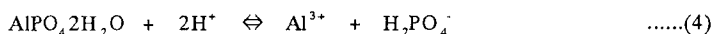
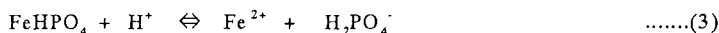


図-12 凝集沈殿汚泥中のリン形態に及ぼす凝集剤種類の影響

したものを取り出して濃縮したものである。有機態リンが酵素（酸性フォスファターゼ）によってリン酸イオンに可溶化される反応は式-1で示される。図-13は酸性フォスファターゼによる凝集沈殿汚泥からのリン酸イオンの可溶化実験の結果である。酵素を添加していない場合は上澄水にほとんど存在しないリン酸イオン（Acid soluble in supernatant）が、酵素を添加することによって凝集剤として塩化第二鉄、硫酸第二鉄、PACを用いた場合、それぞれ汚泥と上澄水に存在する全リンの61.4%、68.9%、71.1%が上澄水に存在した。



更に、汚泥に含まれる無機態リンも酸性条件下で、式-2、3、4に示した機構でリン酸イオンへと可溶化される。



なお、凝集剤が異なると実験に用いた原水も異なり、供試汚泥中のリン含有量は変化したために、凝集剤が異なる凝集沈殿汚泥中の各種形態リンの存在割合は異なっている。しかし、図-13の結果から植物根が分泌する酸性フォスファターゼによる有機態リンのリン酸態リンへの可溶化を確認した。また、比較的高温（29℃）で長時間（24時間）可溶化させたので、実験結果から見て植物根が分泌する有機酸の一種である酢酸による酸性条件下で汚泥中の酸可溶性リンの一部が溶出した可能性がある。

下水中のリン酸イオンと凝集剤との結合は、塩化第二鉄の場合は解離した鉄イオンとのイオン結合であるが、重合シリカに鉄イオンが付着した構造のPSIの場合は単純なイオン結合のみではなくシリカにもリン酸イオンが結合している可能性がある。従って、塩化第二鉄とPSIによって凝集された汚泥に存在する無機リン酸のリン酸イオンへの可溶化率は異なるものと推測される。そこで、同一の機能を有するアルカリフォスファターゼと酸性フォスファターゼ（有機態リンからリン酸イオンを可溶化する）による塩化第二鉄とPSIによって凝集した汚泥からのリン酸イオンの可溶化効率のpH依存性を調べた。そのために、同一の下水を塩化第二鉄またはPSIで凝集した汚泥を70℃で24時間乾燥させてその0.1gに大腸菌が分泌したアルカリフォスファターゼを0.025unitを加えて、pHを所定の値に保って水温29℃で24時間振とうさせた。図-14は24時間後の上澄水の無機リン酸、無機非リン酸（比較的高温（29℃）長時間（24時間）振とうしたので、可溶化されたリン酸が自己重合した可能性がある<sup>7)</sup>）、有機態リンの濃度である。実験に用いた汚泥の有機態リン含有量が少なく、塩化第二鉄凝集汚泥からの可溶化されたリン酸は少なかった。しかし、PSI汚泥からは多量のリン酸が可溶化された。PSI凝集汚泥に酸性フォ

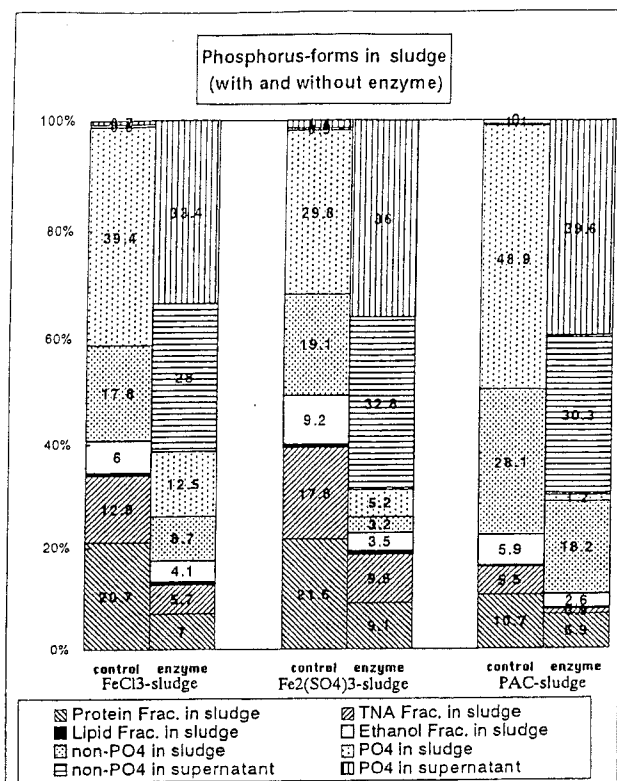


図-13 酸性フォスファターゼによる凝集沈殿汚泥からのリンの可溶化

有機酸の種類が無機リン酸の可溶化に及ぼす影響を調べるために、PAC、PSIで凝集した汚泥を乾燥させてその0.05 gを試験管に入れ蒸留水を加え、その中に1mmol/lの酢酸、酒石酸、クエン酸を加えて、20℃で24時間振とうした。図-16は24時間後の上澄水の各種形態のリン濃度である。PSIとPACで凝集した汚泥からクエン酸によって多くのリン酸が可溶化された。リン酸の自己重合によって生成した $\text{non-PO}_4\text{-P}$ もリン酸イオンとして可溶化されたので、クエン酸によってPSIとPACによって凝集された汚泥1 gからそれぞれ7.4、6.7mgのリンが可溶化された。

#### 4. おわりに

閉鎖水域の富栄養化防止のための下・廃水処理におけるリン除去は益々重要になる。一方で、食料生産に不可欠なリン資源の枯渇は深刻な問題である。本研究では、下水に含まれるリンを凝集沈殿処理によって除去・回収し、回収した凝集汚泥を農地還元して下水中のリンを食料生産にリサイクルするシステムを提案した。凝集沈殿装置として、従来の機械攪拌式フロッキュレタと沈殿池の組み合わせに代わる、簡易で高効率の噴流攪拌固液分離槽を用いた。凝集剤として、植物への阻害作用を持つAl系凝集剤に代わる鉄系凝集剤PSIを用いると、塩化第二鉄よりも少ない添加量でしかも中性付近のpHでも、ポリ塩化アルミニウムと同等の凝集力が期待できることも明らかにした。

更に、本研究では、凝集汚泥中の有機態リンと無機態リン酸はそれぞれ植物根が分泌する酸性フォスファターゼ、とクエン酸などの有機酸によって植物の利用効率の高いリン酸へと可溶化されることを明らかにした。PSI凝集汚泥は有機酸による凝集汚泥からのリン酸の可溶化にも有利であり、本研究で提案した下水からのリン回収・回収リンの食料生産へのリサイクル、における凝集剤として極めて優れた特性を有する。

本研究は科学技術振興事業団・戦略的基礎研究推進事業(CREST)の研究費及び文部省科学研究費(基盤研究(B)(2)課題番号08458160、研究代表者 渡辺 義公)の助成によって遂行された。

スファターゼを同様の条件に加え、pHを酸性側に変化させた実験結果が図-15である。図-14、15に示した実験結果は凝集剤と結合した無機態リンのリン酸への可溶化効率が、凝集剤として塩化第二鉄とPSIを用いた場合には異なることを示唆している。この差異が生じた理由については今後の検討課題としたい。しかし、PSI凝集汚泥から多量のリン酸が放出され、リンの回収・リサイクルのための凝集剤として優れた特性を持つことが示された。

#### (c) 植物根が分泌する有機酸による凝集汚泥からのリン酸の可溶化

但野ら<sup>7)</sup>はルービンの根から分泌される有機酸の根圏における濃度分布をrizo-box systemによって調べた。その結果、分泌される有機酸としてはクエン酸、リンゴ酸、シュウ酸が主で、それぞれの根面における濃度は85.1、14.3、3.53 mol/g soilであった。これらの有機酸は金属イオンとキレートして植物が効率的に吸収できる無機リン酸の形態を保つ働きをする。従って、凝集汚泥に有機酸を加えると、FeやAlと結合して凝集汚泥中に存在する無機リン酸が可溶化される。凝集剤と

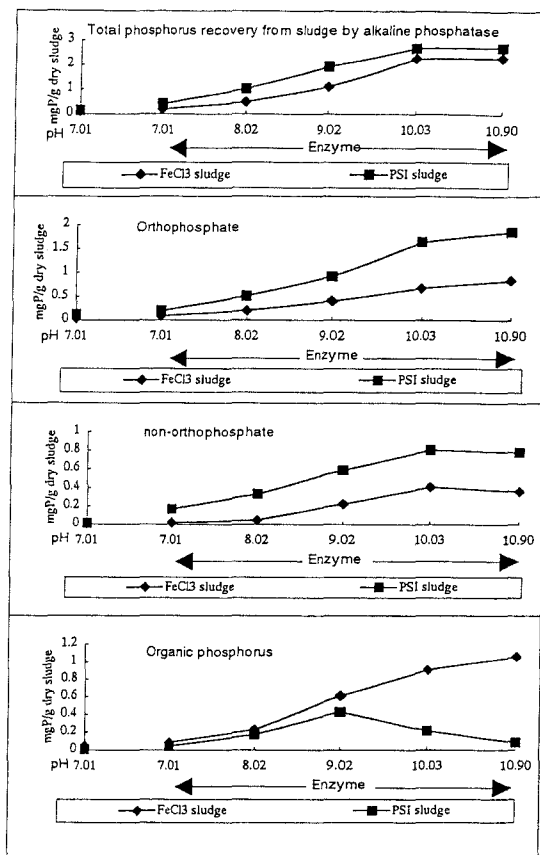


図-14 アルカリフォスファターゼによるリンの可溶性

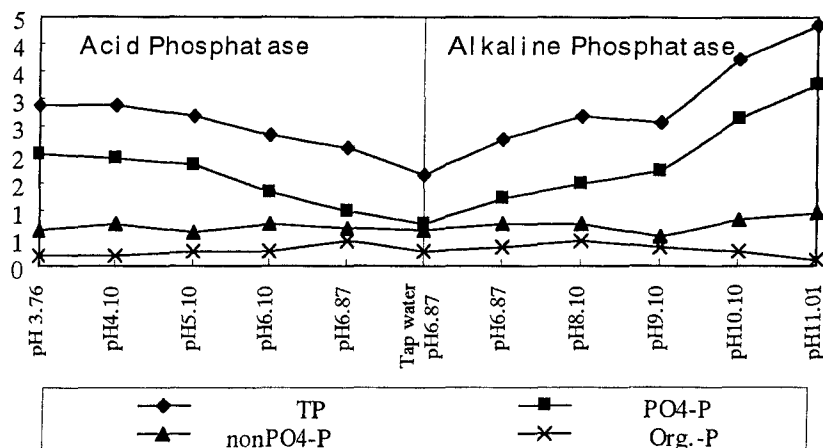


図-15 フォスファターゼによるPSI凝集汚泥中リン可溶性効率

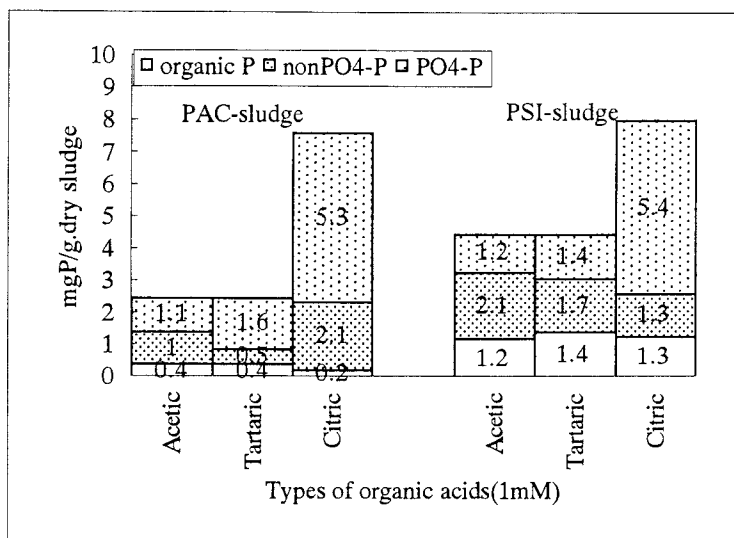


図-16 凝集汚泥からのリン酸可溶化における有機酸の影響

#### 参考文献

- 1) Watanabe, Y. and Iwasaki, Y.: Performance of Hybrid Small Wastewater Treatment System consisting of JMS and RBC, Wat. Sci. Tech., Vol.35, No.6(1997)
- 2) Watanabe, Y., et al.: Enhance Flocculation/sedimentation Process by a Jet Mixed separator, Wat. Sci. Tech., Vol.37, No.10(1998)
- 3) Li, M. and Tadano, T.: Comparison of Characteristics of Acid Phosphatase Secreted from Roots of Lupin and Tomato, Soil Sci. Plant nutr. 42(1996)
- 4) Wasaki, J. and Tadano, T.: Properties of Secreted Acid Phosphatase from Lupin Roots under Phosphorus Deficient Conditions, Soil Sci. Plant Nutri. 43(1997)
- 5) Hasegawa, T., et al.: New Polysilicic Acid Coagulants and Their Properties, Proc. of Water Nagoya'89 (1989)
- 6) 味埜 俊、松尾友矩、川上智規：活性汚泥のリン組成とリン代謝に関する研究（第1報）-STS法を用いた汚泥内リン組成の分析-、下水道協会誌、vol. 20、No. 228、pp.28-35（1983）
- 7) Li, M., Shinano, T. and Tadano, T.: Distribution of Exudates of Lupin Roots in the Rhizosphere under Phosphorus Deficient Conditions, Soil Sci. Plant Nutri. 43(1997)